

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
31 juillet 2003 (31.07.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/062478 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :

C22B 19/20, 3/42, C01G 9/00, 9/04, C22B 23/00,  
C01G 53/08, B01J 41/04, C02F 1/42

BENCHARA, Athmane [FR/FR]; 11, rue Maurepas,  
F-78200 Mantes-la-Jolie (FR). MEUX, Eric [FR/FR];  
5, rue des Poiriers, F-57420 Pournoy-la-Grasse (FR).  
DEVIGILI, Pierre [FR/FR]; 26, rue de la République,  
F-57710 Aumetz (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR03/00212

(22) Date de dépôt international :

22 janvier 2003 (22.01.2003)

(74) Mandataire : BENTZ, Jean-Paul; Cabinet Ballot, 122,  
rue Edouard Vaillant, F-92593 Levallois-Perret Cedex  
(FR).

(25) Langue de dépôt :

français

(81) États désignés (national) : CN, JP, KR, US.

(26) Langue de publication :

français

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(30) Données relatives à la priorité :

02/00816 23 janvier 2002 (23.01.2002) FR

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
SARP INDUSTRIES [FR/FR]; Zone Portuaire de  
Liamy-Porcheville, 427, route du Hazay, F-78520 LIMAY  
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MULLER,  
Pascal [FR/FR]; 14, rue de la Gare, F-57155 Marly (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR THE SEPARATION OF ZINC AND A SECOND METAL WHICH DOES NOT FORM AN ANIONIC  
COMPLEX IN THE PRESENCE OF CHLORIDE IONS

(54) Titre : PROCEDE DE SEPARATION DU ZINC ET D'UN SECOND METAL EN PRESENCE D'IONS CHLORURES PAR  
MISE EN CONTACT AVEC UNE RESINE ECHANGEUSE D'IONS

(57) Abstract: The invention relates to a method for the separation of zinc and a second metal which does not form an anionic complex in the presence of chloride ions, zinc and the second metal being present in an effluent in the form of ZnCl<sub>2</sub> and a second metal chloride. The inventive method is characterized in that formation of the anionic complex is obtained by bringing the effluent into contact with the resin saturated with chloride ions, and in that said inventive method comprises the following steps: extraction of the second metal chloride by means of a first eluent, then extraction of zinc with a degree of oxidation of +II. Generally, the second metal is a transition metal such as Cr, Cu, Ni, Fe and, more specifically, nickel.

(57) Abrégé : La présente invention concerne donc un procédé de séparation du zinc et d'un second métal ne formant pas de complexe anionique en présence d'ions chlorures, le zinc et le second métal étant présents dans un effluent sous la forme de ZnCl<sub>2</sub> et de chlorure de second métal. Ce procédé consiste à former et à fixer le complexe anionique ZnCl<sub>3</sub> sur une résine. Selon l'invention, ce procédé se caractérise en ce que la formation du complexe anionique est obtenue par mise en contact de l'effluent avec la résine saturée en ions chlorure, et en ce que le procédé comprend de plus les étapes de : - extraction du chlorure de second métal au moyen d'un premier éluant, puis - extraction du zinc au degré d'oxydation +II. En général, le second métal de transition comme le Cr, Cu, Ni, Fe et plus spécifiquement le nickel.

PROCEDE DE SEPARATION DU ZINC ET D'UN SECOND METAL EN PRESENCE D'IONS  
CHLORURES PAR MISE EN CONTACT AVEC UNE RESINE ECHANGEUSE D'IONS

5

La présente invention concerne un procédé de séparation du zinc et d'un second métal ne formant pas de complexe anionique stable en présence d'ions chlorures.

10

Bien que la présente invention concerne de manière générale la séparation du zinc et d'un second métal présentant une telle propriété en présence d'ions chlorures, la description qui va suivre est plus spécifiquement illustrée par le procédé de séparation du zinc et du nickel, sans que ceci ne vienne, d'une quelconque manière que ce soit, limiter la portée de l'invention.

15

De nos jours, une attention particulière est portée au traitement des déchets, et notamment des effluents issus de l'industrie chimique, métallurgique...

20

Dans le cas particulier des procédés industriels mettant en œuvre des catalyseurs métalliques, se pose le problème du traitement des boues organiques formées.

25

De manière générale, ces boues sont incinérées et les fumées engendrées par cette incinération sont alors traitées par voie humide.

Ce type de procédé permet la récupération des métaux, sous forme ionique, dans des effluents.

30

Se pose alors le problème du retraitement des effluents et, plus précisément, de la valorisation potentielle qui peut être faite des produits, dont les métaux, contenus dans ces effluents.

35

Dans l'industrie particulière du Nylon®, les métaux que l'on trouve dans l'effluent, après traitement

par voie humide, sont principalement le zinc et le nickel, sous forme de chlorures  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{NiCl}_2$ .

Un exemple de composition classique d'un tel effluent est donné ci-après, les concentrations étant  
5 indiquées en g/l :

- $\text{Cl}^-$  :  $200 \pm 50$

-Zn :  $140 \pm 40$

-Ni :  $37 \pm 10$

-Ca :  $19 \pm 5$

10 Jusqu'à ce jour, les voies de séparation classique des métaux se sont avérées inefficaces pour isoler le zinc et le nickel.

En effet, ces métaux ayant des propriétés chimiques très proches, les méthodes de séparation  
15 physico-chimiques de type précipitation ou les procédés de séparation électrochimiques tels que l'électro-déposition ne sont pas satisfaisants.

La présente invention a donc pour but de proposer un procédé permettant une séparation efficace  
20 du zinc et du second métal avec comme avantage immédiat de proposer une valorisation pour chacun des métaux dans leurs filières respectives.

La présente invention concerne donc un procédé de séparation du zinc et d'un second métal ne formant  
25 pas de complexe anionique en présence d'ions chlorures, le zinc et le second métal étant présents dans un effluent sous la forme de  $\text{ZnCl}_2$  et de chlorure de second métal. Ce procédé consiste à former et à fixer le complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$  sur une résine.

30 Selon l'invention, ce procédé se caractérise en ce que la formation du complexe anionique est obtenue par mise en contact de l'effluent avec la résine saturée en ions chlorure, et en ce que le procédé comprend de plus les étapes de :

- extraction du chlorure de second métal au moyen d'un premier éluant, puis

- extraction du zinc au degré d'oxydation +II.

Contrairement au second métal, le zinc possède  
5 la particularité de former un complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$  en présence d'une quantité ou concentration adaptée d'ions chlorures, le second métal restant quant à lui sous forme de chlorure de métal non ionique, dans ces  
10 mêmes conditions de quantité ou de concentration particulière en ions chlorures.

En particulier, le second métal peut être un métal de transition, de préférence choisi parmi Cr, Cu, Ni, Fe.

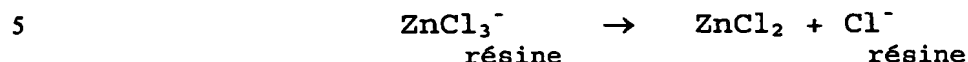
Grâce à cette différence de comportement qui  
15 existe entre ce second métal et le zinc vis à vis des ions chlorures, il est donc possible de faire adsorber le complexe anionique de  $\text{ZnCl}_3^-$  formé sur une résine adaptée, et d'extraire, par élution, le second métal sous forme de chlorure, par exemple le nickel sous forme  
20 de  $\text{NiCl}_2$  ou le fer sous forme de  $\text{FeCl}_2$ , de  $\text{FeCl}_3$  ou d'un mélange de  $\text{FeCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$ .

Le nickel, le fer, de même que tout autre second métal au sens de la présente invention, peuvent alors avantageusement être recyclés, directement ou  
25 après un traitement adapté, et valorisés chacun dans des filières adaptées, en particulier dans l'industrie métallurgique. Ils peuvent, par exemple, être réutilisés dans des procédés de transformation des métaux à partir des minerais.

30 Après extraction du second métal sous forme de chlorure, il reste à procéder à l'extraction du zinc à son degré d'oxydation +II pour laquelle plusieurs voies sont proposées.

Une première voie consiste à extraire le Zn au  
35 degré d'oxydation +II au moyen d'un second éluant

permettant la dilution de la concentration en ions chlorures, ce qui a pour effet de dissocier le complexe  $\text{ZnCl}_3^-$  selon la réaction :



$\text{ZnCl}_2$ , qui ne présente plus d'affinité avec la résine, peut alors être extrait.

10 Une seconde voie consiste à réaliser une étape de désorption du zinc à son degré d'oxydation +II par transformation, au moyen d'un réactif, du complexe  $\text{ZnCl}_3^-$  en un complexe de zinc plus stable que le complexe  $\text{ZnCl}_3^-$ , et non adsorbé par la résine.

15 Une troisième voie consiste à réaliser une étape de désorption électrolytique du zinc à son degré d'oxydation +II.

Dans le cas particulier d'effluents tels que celui dont la composition a été donnée ci-dessus, il est  
20 nécessaire de procéder à une étape préalable de traitement pour extraire le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$  en solution) présent dans l'effluent.

En effet, le recyclage envisagé pour le zinc et le second métal, et en particulier, leur  
25 réintroduction en tant que co-produit dans les filières métallurgiques de transformation des métaux à partir des minerais, n'est possible que si les teneurs en calcium sont très faibles.

D'autres particularités et avantages de  
30 l'invention résulteront de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif et faite en référence à la figure annexée qui constitue une vue schématique d'une installation susceptible d'être utilisée dans le cadre de la mise en œuvre du procédé  
35 selon l'invention.

Il est précisé que les paramètres et résultats indiqués ci-dessous concernent le fonctionnement non optimisé d'une installation prototype à l'échelle du pilote mais suffisent à démontrer l'intérêt de la présente invention.

En référence à la figure annexée, 10 litres d'effluent initial 1 ont été introduits dans une cuve 2.

La composition de l'effluent 1 est conforme à celle indiquée précédemment, à savoir (en g/l) :

- Cl<sup>-</sup> : 200 ± 50
- Zn : 140 ± 40
- Ni : 37 ± 10
- Ca : 19 ± 5

Les éléments indiqués ci-après pour la séparation du zinc et du second métal, en l'espèce du nickel, contenus dans l'effluent 1 sont transposables *mutatis mutandis* à un effluent qui contiendrait du zinc et un second métal tel que du Fe, du Cr, du Cu par exemple : en conséquence, il y a lieu de considérer que les informations mentionnées concernant le nickel ou le chlorure de nickel peuvent être lues comme s'appliquant au second métal ou au chlorure de second métal.

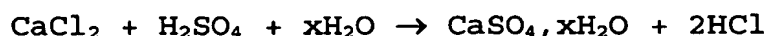
La présence de calcium dans l'effluent 1 impose, comme on l'a indiqué précédemment, un traitement préalable de l'effluent 1, notamment avant la formation du complexe anionique  $ZnCl_3^-$ , pour en extraire le calcium.

Ce traitement est effectué dans une cuve 3 dans laquelle sont introduits d'une part l'effluent 1 à partir de la cuve 2 et d'autre part un réactif 4 visant à permettre l'extraction du calcium.

Ce réactif 4 peut avantageusement être de l'acide sulfurique, additionné en quantités stœchiométriques.

Après introduction, dans un séparateur solide-liquide 5, du mélange 6 constitué par l'effluent 1 additionné d'acide sulfurique 4, on obtient la précipitation de sulfate de calcium hydraté  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , ou gypse 7, recueilli dans le réceptacle 8.

La réaction chimique mise en œuvre dans cette étape préliminaire est la suivante :



10

Pour 10 l d'effluent 1 introduit, 0,5 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 98% ont permis de faire précipiter 1,6 kg de gypse 7 de formule  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  contenant de 20 à 30 % d'eau interstitielle.

15

La composition du gypse 7 ainsi obtenu, après séchage à 105°C jusqu'à masse constante, est la suivante, en % massique :

- Ca : 27,5	- Zn : 0,18
- S : 20,8	- Cl : 0,18
- Si : 0,3	- Ni : 0,06

20

Cette composition est très proche des valeurs théoriques calculées pour du gypse pur : en effet, les pourcentages théoriques calculés donne les valeurs suivantes (pour  $x=0,5$ ) :

- Ca : 27,5
- S : 22,0

25

Compte tenu de sa grande pureté, le gypse 7 peut facilement être recyclé dans les filières de la cimenterie et/ou de la plâtrerie.

30

Après passage dans le séparateur solide-liquide 5, l'effluent 9, constitué par l'effluent initial dépourvu de calcium, est introduit dans une cuve 10 pour introduction ultérieure dans la colonne de séparation 11 d'une capacité de 60 l, remplie intérieurement de résine 12.

35

A titre d'exemple, la résine peut être formée d'un squelette copolymère styrène-divinylbenzène et d'un groupe fonctionnel  $N(CH_3)_3^+$  sous forme ionique.

5 Dans la cas présent, la résine 12 utilisée est une résine de type "Hewatitt".

Préalablement à l'introduction de l'effluent 9 dans la colonne 11, on réalise une saturation de la résine 12 par introduction d'une solution d'acide chlorhydrique HCl, ou de chlorure de sodium NaCl, afin  
10 de créer un milieu concentré en ions chlorures.

Un tel milieu concentré en ions chlorures est en effet favorable à la formation du complexe anionique  $ZnCl_3^-$ .

Cette étape de saturation de la résine 12 est  
15 réalisée par ajout d'une solution de chlorures sous forme de HCl, NaCl, KCl... dont la concentration équivalente en ions chlorures est supérieure ou égale à 0,7 mol/l environ et, de préférence, comprise entre 1 et 1,3 mol/l environ.

20 Dans le cadre du traitement illustré pour l'effluent 1 défini ci-dessus, la saturation de la résine 12 a été réalisée par l'introduction, à une vitesse de l'ordre de 0,45 l/mn, de 35 l d'une solution de HCl à une concentration équivalente en ions chlorures  
25 de 1 mol/l.

On notera que la formation et la fixation du Zn sous forme de  $ZnCl_3^-$  sur la résine 12 est observée dans cette étape.

Après saturation de la résine 12 dans les  
30 conditions indiquées ci-dessus, l'effluent 9 est introduit, à vitesse constante et à raison de 2 l/mn, dans la partie supérieure de la colonne 11, la partie inférieure de cette colonne 11 étant obturée, lors de cette opération d'introduction de l'effluent 9.



Le Zn au degré d'oxydation +II se fixe sur la résine 12 sous la forme du complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$ .

Une alternative possible consiste à introduire, directement dans la cuve 10 contenant l'effluent 9, une quantité adaptée d'ions chlorures favorisant la formation du complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$ .

Cet effluent 9, comprenant le complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$ , est ensuite introduit dans la colonne 11, le Zn au degré d'oxydation +II se fixant alors sur la résine 12.

Dans tous les cas, l'étape suivante consiste à extraire, par un premier éluant 13, le chlorure de nickel  $\text{NiCl}_2$  présent dans l'effluent 9 et qui n'a pas été adsorbé par la résine 12.

Ce premier éluant 13 peut être une solution d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  ou de chlorure de sodium  $\text{NaCl}$ .

De manière avantageuse, ce premier éluant 13 a une concentration en ions chlorures supérieure ou égale à 0,7 mol/l environ et, de préférence, comprise entre 1 et 1,3 mol/l environ. Une telle concentration en ions chlorures permet en effet de maintenir le zinc sous sa forme complexée  $\text{ZnCl}_3^-$  et donc adsorbée sur la résine 12, et de permettre en conséquence une élution sélective et optimisée du  $\text{NiCl}_2$  présent dans l'effluent 9.

Le produit d'élution au moyen de ce premier éluant 13 est un effluent 14, collecté à partir de la partie inférieure de la colonne 11, ouverte lors de cette étape d'élution, et recueilli dans la cuve 15.

De manière avantageuse, l'élution au moyen de ce premier éluant 13 est interrompue lorsque la concentration en nickel dans l'effluent 14 en sortie de colonne 11 devient négligeable.

Ce stade optimisé d'élution, et donc de séparation du nickel présent dans les effluents 1 puis 9, a été atteint après introduction dans la colonne 11,

à une vitesse de 2 l/mn, de 50 l d'une solution de HCl ou de NaCl à une concentration équivalente en ions chlorures de 1 mol/l.

5 Cet effluent 14 est donc constitué par une solution de chlorure de nickel  $\text{NiCl}_2$  pure, dans laquelle le zinc n'est présent qu'à l'état de trace, comme on le vérifiera par la suite.

10 L'effluent 14 peut alors être mis en œuvre selon divers traitements, parmi lesquels des traitements visant à valoriser le nickel proprement dit.

A titre d'exemple non limitatif, on peut faire réagir le  $\text{NiCl}_2$  extrait par le premier éluant 13, et donc précipiter le  $\text{Ni}^{2+}$  présent en solution, avec un réactif de précipitation 16.

15 L'effluent 14 est introduit dans une cuve de précipitation 17 dans laquelle est ajouté le réactif de précipitation 16.

20 De préférence, le réactif de précipitation 16 est un réactif alcalin, qui permet de former l'hydroxyde de nickel  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

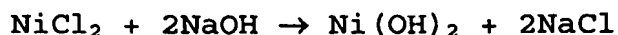
On peut avantageusement choisir le réactif alcalin parmi la soude, la chaux, la potasse.

25 Avantageusement, le réactif de précipitation 16 est introduit jusqu'à l'obtention d'un pH compris entre 9,5 et 10,5 où l'hydroxyde de nickel est à son minimum de solubilité.

30 De manière générale, le réactif de précipitation 16 est introduit dans des quantités permettant d'atteindre le pH correspondant au minimum de solubilité du précipité de cation de second métal.

Dans le présent cas, l'effluent 14 a été mis en présence de 4 l de soude (10 M) dans la cuve de précipitation 17.

35 L'hydroxyde de nickel  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  se forme conformément à la réaction chimique suivante :



Pour optimiser cette étape de précipitation, puis l'étape ultérieure de filtration, un réactif coagulant et/ou flocculant classique peut avantageusement être ajouté dans la cuve de précipitation 17.

Le mélange solide-liquide 18 obtenu dans la cuve de précipitation 17 est ensuite introduit puis séparé au moyen d'un filtre-presse 19.

La phase solide est ensuite lavée par 60 l d'eau dans le filtre-presse 19 puis le gâteau d'hydroxyde de nickel 20 est isolé.

1,5 kg d'hydroxyde de nickel  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (60% d'eau) ont été obtenus.

Cet hydroxyde 20, après séchage à 105°C jusqu'à masse constante, a la composition suivante, en % massique :

- Ni : 58,6	- S : 0,2
- Cl : 1,9	- Ca : 0,1
- Na : 1,1	- Zn : <0,1
- Si : 0,8	

Ces résultats confirment bien la séparation particulièrement sélective et très performante du nickel à partir de l'effluent 9, la quantité de zinc étant effectivement indétectable.

Après élution du nickel au moyen du premier éluant 13 en vue de son traitement ultérieur, on procède à l'étape d'extraction du zinc adsorbé sur la résine 12.

De manière préférée, l'étape d'extraction du zinc à son degré d'oxydation +II n'est réalisée qu'après extraction complète de  $\text{NiCl}_2$ , afin d'optimiser, non seulement la séparation sélective du nickel, mais également celle du zinc.

Dans la pratique, des mesures quantitatives opérées en sortie de colonne 11, permettent de définir lorsque la totalité du nickel présent dans l'effluent 9 a été extrait et se retrouve dans l'effluent 14.

5 Cette étape d'extraction du zinc peut être réalisée selon plusieurs procédés.

Une première voie consiste à dissocier le complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$  pour former  $\text{ZnCl}_2$  libre. Cette dissociation est réalisée au moyen d'un second éluant 21  
10 permettant la dilution, et donc la diminution, de la concentration en ions chlorures dans le milieu contenu à l'intérieur la colonne 11.

Sur la figure annexée, on a schématisé les étapes correspondant à la première voie d'extraction du  
15 zinc.

Dans de telles conditions, et pour une concentration en ions chlorures atteignant, par exemple, une valeur inférieure à 1 mol/l, le complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$  se dissocie et entraîne la désorption du zinc  
20 sous forme de  $\text{ZnCl}_2$  qui passe en solution.

Ce second éluant 21 peut être une solution de chlorure de sodium NaCl ou de l'eau.

Le produit d'élution obtenu au moyen de ce second éluant 21 est un effluent 22, collecté à partir  
25 de la partie inférieure de la colonne 11, ouverte lors de cette étape d'élution, et recueilli dans la cuve 23.

Pour optimiser le rendement de zinc récupéré, l'élution au moyen de ce second éluant 21 est interrompue lorsque la concentration en zinc dans  
30 l'effluent 22 en sortie de colonne 11 n'est plus détectable.

Ce stade optimisé d'élution, et donc de séparation du zinc présent dans les effluents 1 puis 9, a été atteint après introduction dans la colonne 11, à  
35 une vitesse de 2 l/mn, de 210 l d'eau.

Ce volume est supérieur à 200 l lorsque l'on procède à une élution avec des eaux recyclées (issues du présent process) contenant des chlorures à une teneur de 10 g/l.

5 L'effluent 22, constitué par une solution de chlorure de zinc  $\text{ZnCl}_2$ , parfaitement pure, peut alors être mis en œuvre selon divers traitements, parmi lesquels des traitements visant à valoriser le zinc proprement dit.

10 On peut notamment faire réagir le  $\text{ZnCl}_2$  extrait par le second éluant 21, et donc précipiter le  $\text{Zn}^{2+}$  présent en solution, avec un réactif de précipitation 24.

15 L'effluent 22 est introduit dans une cuve de précipitation 25 dans laquelle est ajouté le réactif de précipitation 24.

De préférence, le réactif de précipitation 24 est un réactif alcalin, qui permet de former l'hydroxyde de zinc  $\text{Zn(OH)}_2$ .

20 On peut avantageusement choisir le réactif alcalin parmi la soude, la chaux, la potasse.

Un sulfure peut également être utilisé comme réactif de précipitation 24, ce qui permet la formation de sulfure de zinc  $\text{ZnS}$ .

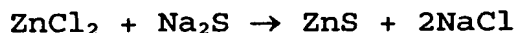
25 Avantageusement, le réactif de précipitation 24 est introduit dans des quantités permettant d'atteindre le pH correspondant au minimum de solubilité du précipité de  $\text{Zn}^{2+}$ .

30 Dans le présent cas, l'effluent 22 a été mis en présence de 2 l de soude (10 M) dans la cuve de précipitation 25.

L'hydroxyde de zinc  $\text{Zn(OH)}_2$  se forme conformément à la réaction chimique suivante :



Dans l'hypothèse où l'effluent 22 est mis en présence de sulfure de sodium dans la cuve de précipitation 25, le sulfure de zinc ZnS se forme  
5 conformément à la réaction chimique suivante :



Pour optimiser l'une ou l'autre de ces étapes  
10 de précipitation, puis l'étape ultérieure de filtration, il est possible d'ajouter un réactif coagulant et/ou flocculant dans la cuve de précipitation 25.

Le mélange solide-liquide 26 obtenu dans la cuve de précipitation 25 est ensuite introduit puis  
15 séparé au moyen du filtre-presse 19, qui aura été vidé au préalable de l'hydroxyde de nickel 20 recueilli lors d'une étape précédente.

La phase solide est ensuite lavée à par 60 l d'eau dans le filtre-presse 19 puis le gâteau  
20 d'hydroxyde de zinc 27 est isolé.

5 kg d'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (60% d'eau) ont été obtenus.

Cet hydroxyde 27, après séchage à 105°C jusqu'à masse constante, a la composition suivante, en %  
25 massique :

- Zn : 62,5	- Si : 0,6
- Cl : 1,7	- Ni : 0,2
- Na : 0,9	- S : 0,04
- Ca : 0,7	

30 On constate donc que cet hydroxyde de zinc 27 est de grande pureté et peut valablement être valorisé au travers de filières de transformation du zinc de l'industrie métallurgique.

Une seconde voie permettant l'extraction du  
35 zinc consiste à réaliser, après l'étape d'extraction de

NiCl<sub>2</sub>, une étape de désorption du zinc au degré d'oxydation +II.

Cette étape vise à transformer le complexe anionique ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> adsorbé sur la résine en un complexe de zinc qui est plus stable que le complexe ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> et n'est pas adsorbé sur la résine 12.

Une désorption quantitative du zinc est notamment obtenue lorsque l'étape de désorption est réalisée par une solution d'ammoniaque. Le complexe formé dans ce cas est Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>.

Une troisième voie envisagée consiste à réaliser, après l'étape d'extraction de NiCl<sub>2</sub>, une étape de désorption électrolytique du zinc à son degré d'oxydation +II.

Pour ce faire, la résine 12 sur laquelle est formé le complexe anionique ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> est extraite de la colonne 11 et placée sur une membrane perméable, cette membrane étant elle-même positionnée entre deux électrodes.

L'application d'une différence de potentiel électrique entre ces deux électrodes permet la désorption, l'électromigration et donc l'extraction, du zinc au degré d'oxydation +II.

Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée à l'exemple de mise en œuvre du procédé et à l'installation afférente décrits ci-dessus et on peut y apporter des variantes d'exécution sans sortir du domaine de l'invention.

Il faut rappeler que les paramètres (volumes, vitesses d'élution,...) et résultats indiqués précédemment concernent une installation prototype à l'échelle du pilote, pour une colonne 11 d'une capacité de 60 l.

De telles données seront bien évidemment à adapter pour des installations industrielles.

De plus, l'installation schématisée à la figure annexée est adaptée à la mise en œuvre du procédé selon l'invention en semi-continu ou par "batch".

5 Il est bien évidemment envisageable de mettre en œuvre le procédé en continu.

Pour ce faire, l'installation représentée à la figure annexée sera valablement complétée par la mise en place d'au moins deux colonnes 11 disposées en parallèles, contenant chacune la résine 12 de fixation  
10 du complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$ ; de telles colonnes 11 peuvent alors être successivement utilisées pour les étapes du procédé de séparation du zinc et du nickel, ou de fer respectivement, selon l'invention.

15 En outre, il est important de noter les différentes solutions, parmi lesquelles les solutions d'extraction ou les solutions de lavage mises en œuvre dans le cadre du présent procédé, peuvent avantageusement être recyclées, notamment dans un souci de limitation des coûts d'exploitation.



**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de séparation du zinc et d'un second métal ne formant pas de complexe anionique en présence d'ions chlorures, le zinc et le second métal étant présents dans un effluent (1, 9) sous la forme de  $\text{ZnCl}_2$  et de chlorure de second métal consistant à former et à fixer le complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$  sur une résine (12),

caractérisé en ce que la formation du complexe anionique  $\text{ZnCl}_3^-$  est obtenue par mise en contact de l'effluent (1, 9) avec la résine (12) saturée en ions chlorures, et en ce que le procédé comprend de plus les étapes de :

- extraction du chlorure de second métal au moyen d'un premier éluant (13), puis
- extraction du zinc au degré d'oxydation +II.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le second métal est un métal de transition, de préférence choisi parmi Cr, Cu, Ni, Fe.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la saturation de la résine (12) est réalisée par une solution dont la concentration en ions chlorures est supérieure ou égale à 0,7 mol/l environ et, de préférence, comprise entre 1 et 1,3 mol/l environ.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la solution permettant la saturation de la résine (12) est une solution de HCl ou de NaCl.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le premier éluant (13) est une solution dont la concentration en ions chlorures est supérieure ou égale à 0,7 mol/l environ et, de préférence, comprise entre 1 et 1,3 mol/l environ.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le premier éluant (13) est une solution de HCl ou de NaCl.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le chlorure de métal, extrait par le premier éluant (13), est précipité avec un réactif de précipitation (16), de préférence un réactif alcalin.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le réactif alcalin est choisi parmi la soude, la chaux, la potasse.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que le réactif de précipitation (16) est introduit dans des quantités permettant d'atteindre le pH correspondant au minimum de solubilité du précipité de cation de second métal.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'étape d'extraction du zinc au degré d'oxydation +II est réalisée après extraction complète du chlorure de métal.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que, après l'étape d'extraction du chlorure de métal, le procédé comprend une étape de

dissociation du complexe  $\text{ZnCl}_3^-$  pour former  $\text{ZnCl}_2$  et d'extraction du  $\text{ZnCl}_2$  ainsi obtenu au moyen d'un second éluant (21) permettant la dilution de la concentration en ions chlorures.

5

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le second éluant (21) est une solution dont la concentration en ions chlorures est inférieure à 1 mol/l environ.

10

13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que le second éluant (21) est choisi parmi du NaCl, de l'eau.

15

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que le  $\text{ZnCl}_2$  extrait par le second éluant (21) est précipité avec un réactif de précipitation (24), de préférence un réactif alcalin ou un sulfure.

20

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le réactif alcalin est choisi parmi la soude, la chaux, la potasse.

25

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que le réactif de précipitation (24) est introduit dans des quantités permettant d'atteindre le pH correspondant au minimum de solubilité du précipité de  $\text{Zn}^{2+}$ .

30

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que, après l'étape d'extraction du chlorure de métal, le procédé comprend une étape de désorption du zinc au degré d'oxydation +II par

transformation du complexe  $\text{ZnCl}_3^-$  en un complexe de zinc plus stable que le complexe  $\text{ZnCl}_3^-$ .

18. Procédé selon la revendication 17,  
5 caractérisé en ce que l'étape de désorption est réalisée par une solution d'ammoniaque.

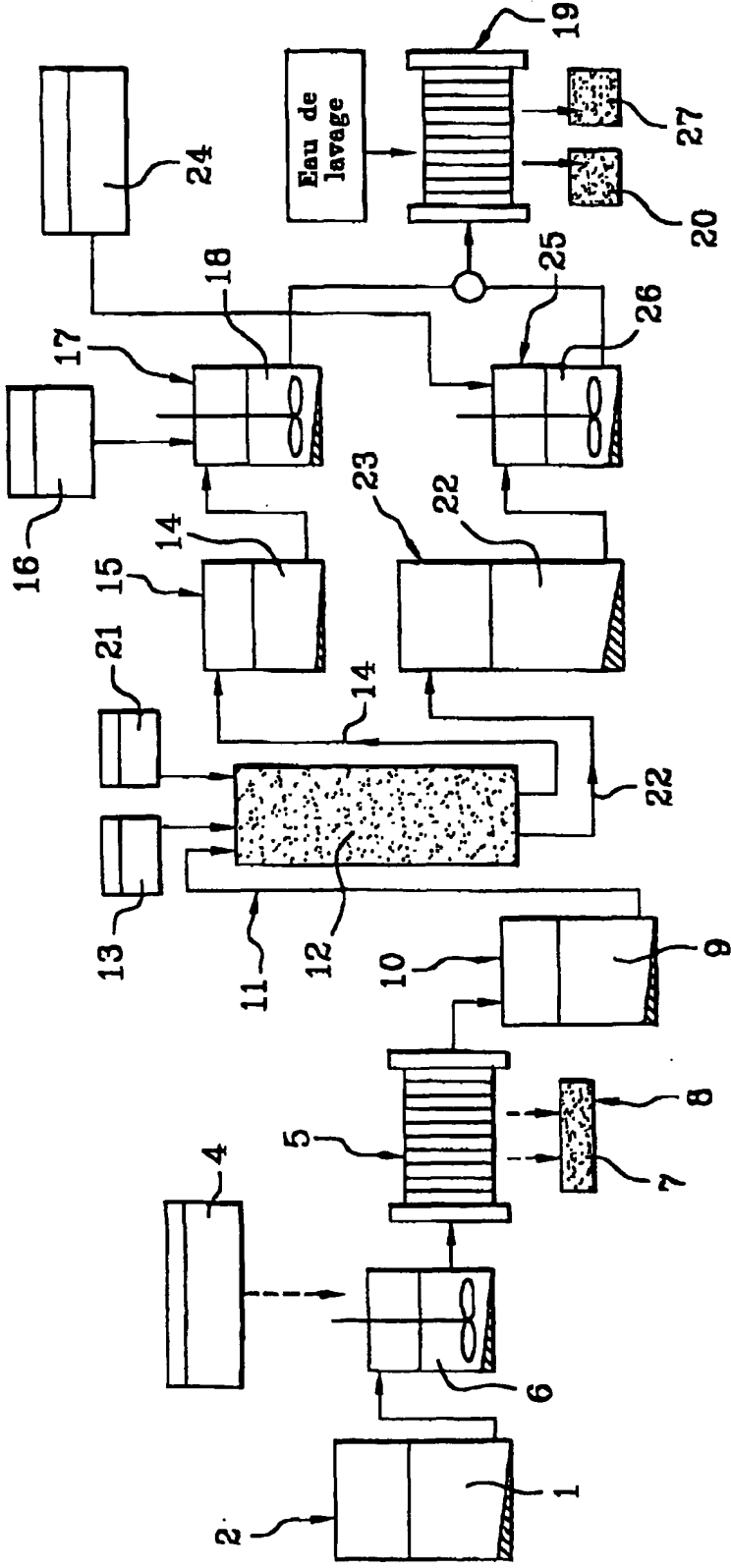
19. Procédé selon l'une des revendications 1 à  
10, caractérisé en ce que, après l'étape d'extraction du  
chlorure de métal, le procédé comprend une étape de  
désorption électrolytique du zinc au degré d'oxydation  
+II.

20. Procédé selon l'une des revendications 1 à  
15 19, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape  
préalable d'extraction du calcium présent dans  
l'effluent (1).

21. Procédé selon la revendication 20,  
20 caractérisé en ce que l'extraction est réalisée par  
addition d'acide sulfurique, dans des quantités  
stœchiométriques.

1/1

**Fig. 1**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00212

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C22B19/20 C22B3/42 C01G9/00 C01G9/04 C22B23/00  
 C01G53/08 B01J41/04 C02F1/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C22B C01G B01J C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 1 583 920 A (LE NICKEL) 5 December 1969 (1969-12-05)	1,2,6,7, 11,18
Y	claims 1,3,4; example 5	8-10, 15-17
Y	--- DE 25 55 813 A (AUXILIAR IND SA EMPRESA) 16 June 1976 (1976-06-16)	8-10, 15-17
Y	--- US 4 883 599 A (LINDAHL ERIK ET AL) 28 November 1989 (1989-11-28)	1,2,6,7, 11,18
	claims 1,4-7 --- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 June 2003

Date of mailing of the international search report

18.06.2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bombeke, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00212

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 197720  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class M25, AN 1977-35053Y  XP002215789  &amp; JP 52 042420 A (TOHO BESLON CO LTD),  2 April 1977 (1977-04-02)  abstract</p> <p>---</p>	1,2,6,7, 11,18
Y	<p>DATABASE WPI  Section Ch,  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class E36, AN 1973-60927U  XP002215790  &amp; SU 368 186 A ("SEVERONIKEL", VI LENIN C)  abstract</p> <p>---</p>	1,2
Y	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 198631  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class D15, AN 1986-202748  XP002215791  &amp; NL 8 403 683 A (NEDERLAND ORG TNO),  1 July 1986 (1986-07-01)  abstract</p> <p>---</p>	1,2,6,7, 11,18
Y	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 197730  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A14, AN 1977-52944Y  XP002215792  &amp; JP 52 070118 A (TOHO BESLON CO LTD),  10 June 1977 (1977-06-10)  abstract</p> <p>---</p>	1
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  vol. 013, no. 491 (C-650),  7 November 1989 (1989-11-07)  &amp; JP 01 194988 A (SUMITOMO METAL IND  LTD;OTHERS: 01),  4 August 1989 (1989-08-04)  abstract</p> <p>---</p>	1,2
A	<p>US 4 123 260 A (SEFTON VERNER B ET AL)  31 October 1978 (1978-10-31)  column 2, line 63 - line 68; figure 1</p> <p>-----</p>	1,2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/00212

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1583920	A	05-12-1969	BE 734070 A	17-11-1969
			CS 179356 B2	31-10-1977
			CU 33395 A2	04-12-1981
			DE 1931426 A1	19-03-1970
			FI 50328 B	31-10-1975
			GB 1276134 A	01-06-1972
			NO 125938 B	27-11-1972
			US 3656940 A	18-04-1972
			YU 131969 A ,B	31-12-1977
DE 2555813	A	16-06-1976	ES 432943 A1	01-10-1976
			DE 2555813 A1	16-06-1976
			IT 1050761 B	20-03-1981
US 4883599	A	28-11-1989	SE 464471 B	29-04-1991
			AT 59183 T	15-01-1991
			DE 3766825 D1	31-01-1991
			DK 169718 B1	23-01-1995
			EP 0289543 A1	09-11-1988
			FI 882867 A ,B,	15-06-1988
			NO 882592 A ,B,	13-06-1988
			SE 8604404 A	17-04-1988
			WO 8802738 A1	21-04-1988
JP 52042420	A	02-04-1977	JP 1103909 C	16-07-1982
			JP 54012245 B	22-05-1979
SU 368186	A	26-01-1973	SU 368186 A1	26-01-1973
NL 8403683	A	01-07-1986	NONE	
JP 52070118	A	10-06-1977	JP 956010 C	31-05-1979
			JP 53037444 B	09-10-1978
JP 01194988	A	04-08-1989	JP 2701284 B2	21-01-1998
US 4123260	A	31-10-1978	CA 1089653 A1	18-11-1980
			AU 513223 B2	20-11-1980
			AU 3303078 A	16-08-1979
			FR 2381831 A1	22-09-1978
			GB 1593596 A	22-07-1981
			IN 149646 A1	27-02-1982
			PH 12548 A	07-06-1979



## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/00212

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C22B19/20 C22B3/42 C01G9/00 C01G9/04 C22B23/00  
 C01G53/08 B01J41/04 C02F1/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C22B C01G B01J C02F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EP0-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 1 583 920 A (LE NICKEL) 5 décembre 1969 (1969-12-05)	1,2,6,7, 11,18
Y	revendications 1,3,4; exemple 5	8-10, 15-17
Y	--- DE 25 55 813 A (AUXILIAR IND SA EMPRESA) 16 juin 1976 (1976-06-16)	8-10, 15-17
Y	--- US 4 883 599 A (LINDAHL ERIK ET AL) 28 novembre 1989 (1989-11-28)	1,2,6,7, 11,18
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  
 "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date  
 "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)  
 "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens  
 "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 juin 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18. 06. 2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bombeke, M

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 03/00212

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197720 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M25, AN 1977-35053Y XP002215789 &amp; JP 52 042420 A (TOHO BESLON CO LTD), 2 avril 1977 (1977-04-02) abrégé</p> <p>---</p>	1,2,6,7, 11,18
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1973-60927U XP002215790 &amp; SU 368 186 A ("SEVERONIKEL", VI LENIN C) abrégé</p> <p>---</p>	1,2
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198631 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 1986-202748 XP002215791 &amp; NL 8 403 683 A (NEDERLAND ORG TNO), 1 juillet 1986 (1986-07-01) abrégé</p> <p>---</p>	1,2,6,7, 11,18
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197730 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1977-52944Y XP002215792 &amp; JP 52 070118 A (TOHO BESLON CO LTD), 10 juin 1977 (1977-06-10) abrégé</p> <p>---</p>	1
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 491 (C-650), 7 novembre 1989 (1989-11-07) &amp; JP 01 194988 A (SUMITOMO METAL IND LTD;OTHERS: 01), 4 août 1989 (1989-08-04) abrégé</p> <p>---</p>	1,2
A	<p>US 4 123 260 A (SEFTON VERNER B ET AL) 31 octobre 1978 (1978-10-31) colonne 2, ligne 63 - ligne 68; figure 1</p> <p>-----</p>	1,2

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Deman. Internationale No

PCT/FR 03/00212

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 1583920	A	05-12-1969	BE 734070 A CS 179356 B2 CU 33395 A2 DE 1931426 A1 FI 50328 B GB 1276134 A NO 125938 B US 3656940 A YU 131969 A ,B	17-11-1969 31-10-1977 04-12-1981 19-03-1970 31-10-1975 01-06-1972 27-11-1972 18-04-1972 31-12-1977
DE 2555813	A	16-06-1976	ES 432943 A1 DE 2555813 A1 IT 1050761 B	01-10-1976 16-06-1976 20-03-1981
US 4883599	A	28-11-1989	SE 464471 B AT 59183 T DE 3766825 D1 DK 169718 B1 EP 0289543 A1 FI 882867 A ,B, NO 882592 A ,B, SE 8604404 A WO 8802738 A1	29-04-1991 15-01-1991 31-01-1991 23-01-1995 09-11-1988 15-06-1988 13-06-1988 17-04-1988 21-04-1988
JP 52042420	A	02-04-1977	JP 1103909 C JP 54012245 B	16-07-1982 22-05-1979
SU 368186	A	26-01-1973	SU 368186 A1	26-01-1973
NL 8403683	A	01-07-1986	AUCUN	
JP 52070118	A	10-06-1977	JP 956010 C JP 53037444 B	31-05-1979 09-10-1978
JP 01194988	A	04-08-1989	JP 2701284 B2	21-01-1998
US 4123260	A	31-10-1978	CA 1089653 A1 AU 513223 B2 AU 3303078 A FR 2381831 A1 GB 1593596 A IN 149646 A1 PH 12548 A	18-11-1980 20-11-1980 16-08-1979 22-09-1978 22-07-1981 27-02-1982 07-06-1979